

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

05.03.01

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EKO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

REC'D 20 APR 2001
WIPO PCT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月 3日

XJ

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-058766

出 願 人

Applicant(s):

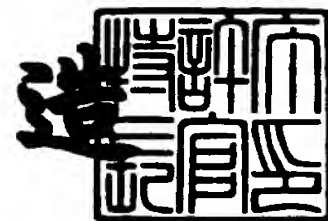
新日本製鐵株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026505

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0574

【提出日】 平成12年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C04B 41/87

【発明の名称】 高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 - 1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 松井 泰次郎

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 - 1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 今川 浩志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 加山 恒夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 阿蘇 辰二

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。

【請求項 2】 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの 2 種以上の組み合わせからなることを特徴とする請求項 1 に記載の高耐用性断熱材。

【請求項 3】 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高耐用性断熱材。

【請求項 4】 前記耐火セラミックスが、アルミナーシリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種のものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の高耐用性断熱材。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として有することを特徴とする炉。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として有することを特徴とする煙排出装置。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として有することを特徴とするトンネル。

【請求項 9】 請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化剤を塗布した後、前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミックスの皮膜を形成することを特徴とする施工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、高耐用性断熱材およびその製造方法並びにその用途、詳しくは、該高耐用性断熱材を耐火物として利用してなる窯炉、熔融金属等の容器、煙道、自動車トンネル等およびその施工方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高温炉等の耐火材には、レンガ等が使用されており、耐火性能的には大きな問題無く、長年利用されてきたが、近年、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化が図られている。

【0003】

特開昭 6 2 - 2 8 8 1 8 3 号公報には、耐火繊維質成形体に耐火セラミックスを溶射することにより、表面に十分な強度を持ち、薄い耐火物層を有する耐火複合材料の製造法が記載されている。具体的には、同公報第 2 図に示されるように、ジルコニアファイバーブランケット（耐火繊維質成形体）の表面に、0.3 mm 以下のジルコニア粉末をプラズマジェット溶射し、表面層のみ見掛け気孔率 5 %、曲げ強度 150 kg/cm^2 のジルコニア硬質緻密層厚さ 2 mm を形成したものが記載されている。これによれば、ジルコニア繊維質耐火複合体は表面層 2 mm のみ硬質であり、その他は繊維の特性である綿状の状態を維持したものであることが記載されている。

【0004】

しかしながら、比較的使用条件が緩やかなクリーン焼成用軽量炉材、あるいはエレクトロニクス用素子やセラミックス用素子などの製造用棚板、高温炉の天井

材などへの利用が記載されているが、使用条件の厳しい部位での使用の場合、耐久性に乏しく、また耐火繊維質成形体としてファイバークラケットを使用する場合、該ファイバークラケットと耐火セラムックスとの接合強度は弱く、剥離し易く、耐用性（具体的には、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性）に優れた耐火断熱材は見出せていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材を提供するものである。

【0006】

また、本発明の他の目的は、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種溶炉（鉄鋼以外も含む）の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる耐火断熱材を提供するものである。

【0007】

さらに、本発明の他の目的は、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化を有する耐火断熱材を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記諸目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。本発明の上記目的は、下記（１）～（９）により達成される。

【0009】

（１） 無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラムックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。

【0010】

（２） 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの２種以上の組み合わせからなることを特徴とす

る上記（１）に記載の高耐用性断熱材。

【 0 0 1 1 】

（３） 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする上記（１）または（２）に記載の高耐用性断熱材。

【 0 0 1 2 】

（４） 前記耐火セラミックスが、アルミナーシリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも１種のものであることを特徴とする上記（１）～（３）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材。

【 0 0 1 3 】

（５） 上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。

【 0 0 1 4 】

（６） 上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の１部または全部として有することを特徴とする炉。

【 0 0 1 5 】

（７） 上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の１部または全部として有することを特徴とする煙排出装置。

【 0 0 1 6 】

（８） 上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の１部または全部として有することを特徴とするトンネル。

【 0 0 1 7 】

（９） 上記（６）～（８）のいずれか１つに記載の用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置

し、前記ファイバーの表面に表面硬化剤を塗布した後、前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミックスの皮膜を形成することを特徴とする施工方法。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

本発明の高耐用性断熱材は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とするものである。これにより、溶射物がファイバーに溶着し易く、高温で溶射されたセラミックス皮膜が冷却収縮しても亀裂発生せず、使用時の熱膨脹収縮によっても同様に亀裂発生せず、耐用性として耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた溶射皮膜を強固に保持することができ、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化が図れ、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種溶炉（鉄鋼以外も含む）の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる。

【 0 0 1 9 】

ここで、上記無機質断熱ファイバーとしては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の無機質断熱ファイバーを適宜利用することができる。例えば、アルミナーシリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせからなるものなどが挙げられる。好ましくは、アルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニアなどであり、従来公知のものを適宜利用することができ、市販されているものであってもよい。

【 0 0 2 0 】

上記無機質断熱ファイバーの形態は、特に制限されるものではなく、従来公知の無機質断熱ファイバーの成形加工技術により、あらゆる形態に形成することができるものであり、使用用途に最適な形態に加工することができる。具体的には、ブロック状、ボード状、フェルト状、ブランケット状、ペーパー状、クロス状

、テープ状、ロープ状、板状、角柱状、円筒状、さらにこれらを適当に組み合わせ積層したもの、用途に応じて成形したものなどの形態が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

前記の無機質断熱ファイバーの各種形態において、無機質断熱ファイバーの例えばブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とは種々の角度が取りうるものであるが、ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが平行の場合は表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成する場合、無機質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維の積層面で剥離し易い。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが平行の場合はファイバー繊維の引き抜き抵抗が最も小さいため、塗膜が形成される面となる無機質断熱ファイバーのファイバー繊維の積層面は平行とならない角度を有するよう選択することが好ましい。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが垂直の場合は表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成する場合、無機質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維の積層面で剥離し難く、より好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記無機質断熱ファイバーの厚みは、使用形態及び使用用途によって最適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、0.1～500mmの範囲が好ましく、より好ましくは250～350mmの範囲である。かかる範囲内で使用形態及び使用用途に応じた厚さを適宜決定すればよい。すなわち、0.1mm未満の場合には、断熱性の確保が十分でなくなるため好ましくなく、一方、500mmを超える場合には、断熱効果に比べて経済性が小さく採用されない場合が多いほか、支持（施工）によっては、支持（施工）面側とは反対の表面側に耐火セラミックス溶射皮膜を形成するため、この部分の荷重による剪断応力などにより形態保持が困難となり、使用期間中に安定してその形態を保持できないおそれが生じる場合などがある。ここで、「無機質断熱ファイバーの厚み」は、表面（耐火セラミックスの溶射皮膜形成面側）からその反対側の支持（施工）面までの厚さを言うものであるが、その使用形態等により厚さは一様ではなく、後述す

る図 1 (a) に示すように、無機質断熱ファイバー表面は毛羽立ちなどで凹凸もあり得るが、いかなる部分においても上記に規定する厚み範囲を満足すればよいものとする。

【 0 0 2 3 】

また、上記無機質断熱ファイバーの強度向上のため、該ファイバーを圧密化して使用することもできる。その際、断熱性と成形・施工性を保つためには、該無機質断熱ファイバーの密度は、通常 $30 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $60 \sim 190 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $95 \sim 170 \text{ kg/m}^3$ である。該無機質断熱ファイバーの嵩密度が 30 kg/m^3 未満の場合には、嵩高であり耐熱性は良好であるが、機械的強度が低下するため、成形・施工性が難しく、特に負荷の掛かる部分などへの適用が制限されるようになる。一方、無機質断熱ファイバーの密度が 200 kg/m^3 を超える場合には、成形・施工性に優れるものの、一方で、可縮性が損なわれブロック状で扱われる場合の無機質断熱ファイバー間に目地開きが生じる場合が多いことが問題であるほか、嵩高なファイバーを使用して断熱性を高めることが困難となるため、特に高い断熱性が要求される分野などへの適用が制限されるようになる。

【 0 0 2 4 】

上記表面硬化材塗膜は、無機質断熱ファイバー層表面を固化し、かつ平滑にし、溶射皮膜を強固に接着させることができるものであればよいが、好ましくは表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものが望ましい。ここでいう「熱間特性」とは、表面硬化材塗膜の熱間特性である膨張率 (X) が、溶射皮膜の熱間特性である膨張率 (Y) に対して、 $0.8Y \leq X \leq 1.2Y$ 、好ましくは $0.9Y \leq X \leq 1.1Y$ 、より好ましくは $0.95Y \leq X \leq 1.05Y$ である。特に好ましくは両者の熱間特性が一致するように、表面硬化材の塗膜と耐火セラミックスの溶射皮膜とが同一組成成分となるようにすればよい。最も好ましくは、無機質断熱ファイバーの組成成分も、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜の組成成分と類似、さらには同一となるようにすることが望ましいと言える。これにより、中間層である表面硬化材の塗膜が、無機質断熱ファイバー層と耐火セラミックスの溶射皮膜の双方に対し

て接着（融着）し易く強力なバインダーとして機能し得るためである。よって、かかる表面硬化材の塗膜としては、例えば、耐熱性を与えるための主成分で無機成分として例えばアルミナーシリカ質がありその割合は60%とする、残分は無機質を主とした硬化成分であり例えば、コロイダルシリカあるいは珪酸塩、リン酸塩あるいは普通セメント、アルミナセメントなど良く知られているものを使用して、100%となったものに、水分が20から90%までの容積基準の範囲とし、塗装性に重要な粘性を与える良く知られているポリビニルアルコール、セルロースなどの高分子有機物が配合されているものが表面硬化材として挙げられ、これが該当無機質断熱ファイバーの表面に塗布され硬化、乾燥され表面硬化材の塗膜となる。

【0025】

上述の耐熱性を与えるための主成分の無機成分として上述したアルミナーシリカ質は一例でありこれに限るものではなく、他に粘土質、ジルコニア、ムライト、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維が例として挙げられる。

【0026】

また、これらの2種以上の組み合わせからなるものが挙げられる。2種類以上の組み合わせの好ましい例はアルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニアが挙げられる。

【0027】

塗布後に硬化、乾燥された表面硬化材の塗膜の気孔率を主に制御する溶媒の水分量は、断熱機能、変形機能を高める場合は水分を90%容量基準まで増大する。水分に頼らず気孔量を制御する場合もある。例えば、加熱乾燥時に、あるいは塗膜形成後に流動あるいは燃焼あるいは気化して飛散する物質を配合する方法が挙げられる。例えば、ワックス、ポリスチレンなど良く知られたものを適度な形状にして使用する。

【0028】

刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどの塗布、スプレーなどによる塗布、含浸（ド

ブズケ) などそれぞれの方法に適した粘度になるよう塗装性を最善にするよう適宜調整されるもので、特定な値に限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

以上のように表面硬化材の塗膜が例示される。

【 0 0 3 0 】

上述のように説明した「表面硬化材の塗膜」は例であって、後述する役割、必要特性を有するものであればよい。

【 0 0 3 1 】

このように表面硬化材の塗膜を設けることで、表面硬化材を使用しない従来の耐火材のように、溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすいという技術的な課題を解決し得る有為な手段である。この点に関し、図面を用いてわかりやすく解説する。

【 0 0 3 2 】

図 1 (a) に示すように、無機質断熱ファイバーの表面層 11 は、断熱性を確保するために嵩高であり、決して平坦でも平滑でもなく毛羽立ちなどが認められる。

【 0 0 3 3 】

こうしたファイバー表面層に耐火セラミックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した既存の耐火材の場合には、図 1 (b) に示すように、耐火セラミックスの溶射皮膜層 13 は、ファイバーの表面層 11 の凹凸形状をなぞった形に成形されるのであり、ファイバー表面層 11 の内部への浸透ないし侵入は起こらないため、耐火セラミックスの溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすい。

【 0 0 3 4 】

一方、上記ファイバー表面層に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を適当に塗布して表面硬化材の塗膜を成形する場合には、図 1 (c) に示すように、ファイバー表面層 11 の毛羽立ちが抑えられ、またファイバー表面層 11 の内部 (隙間) への表面硬化材の原料組成物の浸透ないし侵入が起こるため、その後の乾燥・加熱焼成により表面硬化材の塗膜 15 がファイバーにからみつるかたちで

強固に付着でき、ファイバー表面層11と表面硬化材の塗膜15との接着層は安定で剥離も少なく、表面硬化材の塗膜15表面も平坦化され平滑性もよくなる。

【0035】

したがって、表面硬化材の原料組成物の塗布面に耐火セラミックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した本発明の耐用性断熱材の場合には、図1(d)に示すように、表面硬化材の塗膜15表面への溶射皮膜の付着性（ないし融着性）がよく、付着後の溶射皮膜層17は、表面硬化材の塗膜15との接着面が安定で剥離し難く、強固な溶射皮膜が形成できるものである。

【0036】

また、表面硬化材の塗膜を形成することにより、該表面硬化材の塗膜が溶射の際の断熱効果を発揮することができ、直接溶射熱がファイバーに伝わらない効果もあるなど、熱間でのファイバーの（結晶化等による）劣化を効果的に防止することができる。ただし、表面硬化材の原料組成物が多量にファイバー層内に侵入しても、ファイバー層の断熱効果は変わらない。したがって、表面硬化材の塗膜厚みは厚くする必要がなく、通常0.1～10mm、好ましくは0.5～5mm、より好ましくは1～3mmの範囲が望ましい。表面硬化材の塗膜厚みが10mmを超える場合には、ファイバー層の断熱効果が変わらない反面、施工にコストがかかり、経済的に好ましくない。一方、表面硬化材の塗膜厚みが0.1mm未満の場合には、表面硬化材の原料組成物がファイバー層内に多量に侵入することなくファイバー層の断熱性を阻害する心配はないが、表面硬化材の塗膜本来の機能を十分に発揮できず、ファイバー表面層11の毛羽立ちが抑えられない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。なお、ここでいう「表面硬化材の塗膜の厚み」は、図1(c)に示すように、必ずしも均一ではない。そのため、表面硬化材の塗膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよいものとする。

【0037】

ここでいう「表面硬化材の塗膜」とは、以下の役割および必要特性を有するものであれば特に制限されるものではない。

【0038】

1. 役割

(1) 表面硬化材の原料組成物の塗布・乾燥後に、ファイバー表面上に平坦で堅い表面硬化材の塗膜層を形成する。

【0 0 3 9】

→これにより、溶射層が隙間を作らずきれいに付着するようにすることができる。

【0 0 4 0】

(2) 表面硬化材の原料組成物の塗布時に、ファイバー内に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物が侵入し、ファイバーと表面硬化材の原料組成物の複合層を形成する。該複合層は、乾燥後には表面硬化材単独の塗膜（被覆）層と無機質断熱ファイバー（母材ファイバー）層との間の接着層を形成する。

【0 0 4 1】

(3) 上記表面硬化材単独の塗膜（被覆）層は、溶射時に高熱の火炎から無機質断熱ファイバー層を保護する働きもある。

【0 0 4 2】

(4) 溶射後の冷却時に、収縮する耐火セラミックスの溶射層の動きに追従し、該耐火セラミックスの溶射層に亀裂が生じないようにする。

【0 0 4 3】

(5) ファイバーと溶射皮膜とのボンド（バインダー）的な役割を果たす。

【0 0 4 4】

2. 必要特性

(1) 施工時には、液状および／またはペースト状であること。

【0 0 4 5】

→ある程度ファイバー層内に侵入できること。これと共に表面に皮膜層を形成すること。

【0 0 4 6】

(2) 乾燥後固化し、ファイバーとの複合層と皮膜層を形成すること。

【0 0 4 7】

(3) 溶射層の冷却収縮挙動に追従できること。

【0048】

→必ずしも溶射層の冷却収縮率に近似している必要はなく、表面硬化材層の組織が柔軟ないしルーズで変形能があればよい。

【0049】

(4) 耐火断熱材であること。好ましくは耐用性として耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた高耐用性耐火断熱材であること。

【0050】

3. 表面硬化材塗膜の材質・使用例

(1) 以上の役割および必要特性を有する表面硬化材塗膜は、基本的に無機質断熱ファイバーの加熱収縮率に類似させたものである。ただし、表面の塗膜（被覆）層の耐食性を高めるため、アルミナーシリカ系の場合などはアルミナリッチ組成のものが好ましい。

【0051】

(2) 表面硬化材塗膜の原材料である表面硬化材の原料組成物の成分組成は、液体部分は水等の分散媒ないし溶媒であり、固体部分はフィラー（粒状）や微細ファイバーなどの表面硬化材成分である。さらに有機バインダー（常温で強度発現）、無機バインダー（高温で強度発現）、分散媒（界面活性剤）などを適量含有していても良い。

【0052】

(3) 表面硬化材成分の1種である微細ファイバーが無機質断熱ファイバーと表面硬化材成分の他の1種であるフィラーにからみつき、バインダーの働きと相まって強度を発現する。よって、該微細ファイバーを適量含有するものが望ましい。

【0053】

(4) 使用量は、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物として、通常 $0.5 \sim 30 \text{ kg/m}^2$ （固形分のみで $0.3 \sim 18 \text{ kg/m}^2$ ）、好ましくは $1.5 \sim 10 \text{ kg/m}^2$ （固形分のみで $1.0 \sim 6 \text{ kg/m}^2$ ）、より好ましくは $3 \sim 10 \text{ kg/m}^2$ （固形分のみで $1.8 \sim 6 \text{ kg/m}^2$ ）である。表面

硬化材の原料組成物の使用量が 0.5 kg/m^2 （固形分のみで 0.3 kg/m^2 ）未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層の表面に十分に形成されず、無機質断熱ファイバー層の毛羽立ちが抑えられない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、表面硬化材の原料組成物の使用量が 30 kg/m^2 （固形分のみで 18 kg/m^2 ）を超える場合には、ファイバー表面の毛羽立ちが十分に発揮できなく抑えられない場合がある。なお、ここでいう固形分は、表面硬化材の原料組成物を乾燥・焼成して得られる表面硬化材の塗膜の使用量（密度）に相当する。

【0054】

また、本発明では、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を「介して」耐火セラミックスの溶射皮膜を有するとして、「介して」を用いたのは、これら3者を含む多層構造であっても良く、表面硬化材の特性上、表面硬化材を無機質断熱ファイバー側をそれに馴染む組成材料とし、耐火セラミックスの溶射皮膜側に面する側をそれに適する組成材料とすることが良好な結果を生むものとして、表面硬化材の塗膜が多層構造である場合を含んでおり、表面硬化材の塗膜がより一層よく付着することができ、ひいては溶射皮膜の接着性（融着性）もより一段と良好になるものである。

【0055】

上記耐火セラミックスとしては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の耐火セラミックスを適宜利用することができる。具体的には、アルミナ・シリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものなどが挙げられる。好ましくはアルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニア、アルミナとシリカとマグネシア、アルミナとマグネシア、アルミナとシリカなどである。

【0056】

上記耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みは、使用形態及び使用用途によって最

適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、耐用性（耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性）を確保する観点からは、0.1～100mm、好ましく0.5～50mm、より好ましくは1～25mmの範囲である。かかる範囲内で使用形態及び使用用途に応じた厚さを適宜決定すればよい。耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みが0.1mm未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、100mmを超える場合には、十分な耐用性が確保できており、より厚い溶射皮膜を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済であるほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。なお、ここでいう「耐火セラミックスの溶射皮膜の厚み」は、図1（d）に示すように、必ずしも均一ではない。そのため、耐火セラミックスの溶射皮膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよいものとする。

【0057】

上記耐火セラミックスの溶射皮膜の使用量は、通常0.5～500kg/m²、好ましくは3～250kg/m²、より好ましくは5～125kg/m²である。該使用量が、0.5kg/m²未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、500kg/m²を超える場合には、十分な耐用性が確保できており、より多くの使用量を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済であるほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。

【0058】

次に、上記高耐用性断熱材の製造方法としては、特に制限されるものではなく、（1）従来公知の塗布（ないし塗装）技術により、所望の形状の無機質断熱ファイバーの表面に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を塗布し（必要に応じて乾燥して表面硬化材塗膜とし）た後、（2）従来公知の溶射技術により、該表面硬化材の原料組成物の塗布面ないし表面硬化材の塗膜面に耐火セラミックス粉末材料を溶射することにより、表面硬化材の塗膜面上に耐火セラミックスの溶射皮膜を形成するものであればよい。好ましくは、上記高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布

した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜面上に耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とするものである。

【 0 0 5 9 】

上記無機質断熱ファイバーについては、既に上述した通りであるので、重複を避けるためここでの説明は省略する。

【 0 0 6 0 】

また、無機質断熱ファイバーの製造方法については、特に制限されるものではなく、例えば、特開昭 6 3 - 6 0 1 2 5 号公報；無機繊維の製造方法及び装置、特開昭 6 3 - 2 1 2 3 4 号公報；無機溶融物の供給方法及びその装置などに記載の無機質断熱ファイバーの製造方法など、従来公知の無機質断熱ファイバー製造技術が適宜利用できるものであるが、これらに制限されるものではなく、アルコラート、アルコキシド系の有機無機化合物から水和反応で合成中に紡糸される方法もある。

【 0 0 6 1 】

上記表面硬化材の原料組成物は、上述した表面硬化材塗膜の成分を含有する液状またはペースト状のものであればよい。これにより従来公知の塗布技術により無機質断熱ファイバーの表面に効果的に塗布することができるものであり、上記に規定する表面硬化材塗膜の役割および必要特性を満足させることができるものである。

【 0 0 6 2 】

したがって、表面硬化材の原料組成物としては、上記表面硬化材塗膜の成分以外に、揮発性の分散媒または溶媒、さらに必要に応じて適当な分散剤（界面活性剤）、バインダー、気泡形成のための粒状、繊維状の有機物、分散質の粘度を調整する高分子化合物などの成分が含有されていてもよい。

【 0 0 6 3 】

上記表面硬化材塗膜の成分は、塗布後、必要により乾燥し、溶射時の高熱により表面硬化材を焼成することで所望の表面硬化材の塗膜を形成することができるものであればよく、既に上述した表面硬化材塗膜の成分をフィラー（粒状）、微

細ファイバーなどの形態で含有しているものである。特に、微細ファイバーは、無機質断熱ファイバーとフィラーにからみつき、バインダーとの働きと相まって強度を発現することができるという利点を有するものである。したがって、微細ファイバーの形態の表面硬化材塗膜の成分（固形分）が、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常2～20質量%、好ましくは4～15質量%、より好ましくは5～10質量%の範囲で含有されていることが望ましい。径は1～10 μm が好ましい。アスペクト比（長さ／直径）は100～4000が好ましい。径が1 μm 未満のファイバーは製造が困難であり、10 μm を超えるとフィラーにからみつきにくくなる。アスペクト比が100未満になるとフィラーにからみつきにくくなり、4000を超えると表面が均一でなくなり溶射皮膜がはがれやすくなる。

【0064】

また、表面硬化材塗膜の成分全体の含有量は、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常35～95質量%、好ましくは40～80質量%、より好ましくは55～75質量%の範囲である。35質量%未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層の表面に十分に形成されず、無機質断熱ファイバー層の毛羽立ちが抑えられない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、95質量%を超える場合には、均一に塗布できにくくなる。なお、表面硬化材成分の個々の含有量（配合比）については、既に上述した通りであるのでここでは省略する。

【0065】

該表面硬化材塗膜の成分は、通常数種類の化学組成成分からなるが、液状またはペースト状にし易いように、形態により差異はあるものの、いずれの表面硬化材塗膜の成分に関しても、粒径は、通常0.01～1000 μm 、好ましくは0.01～300 μm 、より好ましくは0.01～100 μm の範囲の大きさである。表面硬化材成分の大きさが0.01 μm 未満の場合には、製造が困難であり、一方、1000 μm を超える場合には、均一に塗布できにくくなる。

【0066】

上記分散媒または溶媒成分としては、表面硬化材の原料組成物がファイバー内

に侵入しやすいように液状またはペースト状になるように、表面硬化材成分を有効に分散媒または溶媒中に分散または溶解させることができるものであればよく、具体的には、水が例示できるが、特にこれらに制限されるものではない。

【 0 0 6 7 】

また、必要に応じて配合される分散剤（または界面活性剤）としては、特に制限されるものではなく、従来公知の無機系分散剤、界面活性剤、コロイド化剤など、その名称に拘泥されるものではなく、有効に、表面硬化材塗膜の成分を分散媒中に均一に分散させることができるものであればよい。

【 0 0 6 8 】

さらに、必要に応じて配合されるバインダーとしては、特に制限されるものではなく、従来公知の有機バインダー（常温で強度発現）、および無機バインダー（高温で強度発現）などを適当に利用することができる。具体的には、コロイダルシリカ、珪酸塩、リン酸塩、普通セメントおよびアルミナセメント等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 9 】

また、ここでいう「塗布」とは、その名称に拘泥されるものではなく、最も広義に解釈されるべきものであり、刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどによる塗布、スプレーなどによる噴霧（吹付け）による塗布、含浸（ドブツケ）などによる塗布など、従来公知の塗布（ないし塗装）技術を幅広く適用できるものである。表面硬化材を塗布した後、10～60分間自然乾燥し、その後、1000～1500℃で溶射機の火炎で1～20分間乾燥させることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

また、表面硬化材の塗膜ないし原料組成物の塗布面に溶射することのできる耐火セラミックス粉末材料の材質としては、既に上記耐火セラミックスの溶射皮膜の項で説明した通りであり、ここでの説明は省略する。

【 0 0 7 1 】

上記耐火セラミックス粉末材料の粒径としては、溶射時の熱エネルギーにより被塗物表面（具体的には、無機質断熱ファイバーの表面に塗布された表面硬化材の原料組成物ないし塗膜の表面上）に完全に溶融した状態で付着することができ

る粒径を有するものであれば特に制限されるものではなく、溶射装置能力や使用用途に応じて適宜決定されるものであるが、通常 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 210 \mu\text{m}$ の範囲である。耐火セラミックス粉末材料の粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粉体の流動性の低下による均一な粉体吐出が不可能となり、均一な皮膜層の厚みが得られない、溶射皮膜中に未溶融層が混在するなどの問題が生じる。一方、 $1000 \mu\text{m}$ を超える場合には、耐火セラミックス粉末材料が溶融せず、強固な接着性が得られない、また、緻密かつ高強度な施工体を得られないなどの問題が生じる。

【 0 0 7 2 】

また、上記耐火セラミックス粉末材料を溶射する際に、無機質断熱ファイバーの表面に塗布した表面硬化材の原料組成物は、適当に乾燥されて塗膜化していても良いし、乾燥されていなくてもよい。また、別途、乾燥後に加熱して強固に接着させても良いが、溶射熱を利用する方が経済性に優れるため好ましい。なお、表面硬化材の原料組成物に揮発性ないし可燃性の分散媒、および可燃性の分散媒（界面活性剤）や有機バインダー等を利用していても何ら問題はなく、塗布された表面硬化材の原料組成物も溶射により極めて高温になるためたやすく燃焼させることができるためである。よって、これらの揮発性成分は、得られる高耐用性断熱材の表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、可燃性成分の多くも表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、わずかに残渣成分が含有されているのみである。

【 0 0 7 3 】

また、上記耐火セラミックス粉末材料の溶射方法としては、なんら限定されるべきものではなく、従来公知の各種溶射技術を適用することができるものであり、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射、アーク溶射等により実施できるものである。好ましくは、溶射装置の小型化が可能であり携帯性に優れ、簡単に持ち運んだり及び取り扱い作業に便利な火炎溶射法が望ましい。より具体的には、特公昭 57-16309 号公報、特公昭 57-56668 号公報、特公昭 58-32314 号公報、特公昭 58-46545 号公報、特公昭 60-40597 号公報、特公昭 60-54258 号公報、特公昭 61-10418 号公報などに記載の溶射

技術を適宜利用することができるものである。

【 0 0 7 4 】

溶射方法の 1 例として火炎溶射の例を図面を用いて説明すれば、図 2 に示すように、平均粒径 2 0 μ m の耐火セラミックス粉末材料と、酸素ないし酸素富化ガスなどの酸素源と、L P G などの燃料源とを各配管 23、25、27 を通じて溶射バーナー 21 に供給し、ここで、L P G などの燃料源と酸素などの酸素源とを燃やして火炎 29 を発生し、耐火セラミックス粉末材料と共に噴射させる。これにより溶射バーナー 21 から噴射された 2 0 0 0 $^{\circ}$ C 以上の高温の火炎 29 内を移動中に耐火セラミックス粉末材料が完全に溶融した状態になり、無機質断熱ファイバー 31 表面に形成された表面硬化材の原料組成物ないし塗膜 33 の塗布／塗膜面に火炎と共に吹き付けられ、耐火セラミックスの溶射皮膜 35 を形成することができるものである。

【 0 0 7 5 】

次に、本発明の高耐用性断熱材の用途としては、該高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として利用し得るものであればよく、具体的には、炉、煙排出装置、トンネルなどが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

すなわち、本発明に係る炉は、上記高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として有することを特徴とするものである。

【 0 0 7 7 】

上記高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として適用し得る炉としては、特に制限されるものではなく、例えば、加熱炉、熱風炉、熱処理炉、電気炉などの窯炉；高炉、転炉、精錬炉などの製鉄用溶炉など；鋳物溶解・精錬炉、アルミニウム溶解・精錬炉、亜鉛溶解・精錬炉、銅溶解・精錬炉などの各種金属溶解・精錬炉；ガラス溶解炉、セメントキルン、石灰キルン、陶磁器焼成炉、焼却炉、溶融炉などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

【 0 0 7 8 】

また本発明の炉において、上記高耐用性断熱材は、耐火物の 1 部または全部として適用し得るものであり、具体的には、炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類な

どに適用できるほか、各種金属溶解・精錬容器、溶銑鍋、取鍋、トービードカーなどの各種溶融金属搬送容器などに適用できる。

【 0 0 7 9 】

とりわけ、従来の耐火レンガまでの強度を必要としない天井や銑鍋・鋼鍋の蓋、精錬用のシール蓋、槌カバー、タンディッシュ（以下、単にTDとも略記する。）カバーなどでは、耐火物の全部を本発明の高耐用性断熱材材で代替えできるため、部分的な補修などの際に極めて作業効率が良く、また破損した部分のみを交換して補修できるため、極めて経済性にも優れる。さらに、こうした天井などを支える支柱や炉壁の構造も天井などの支持強度が大幅に軽減できるため、炉全体の軽量化が図れるものである。

【 0 0 8 0 】

次に、本発明の煙排出装置は、上記高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とするものである。

【 0 0 8 1 】

ここで、煙排出装置としては、煙突および煙道などが例示できる。

【 0 0 8 2 】

これら煙排出装置では、従来の耐火レンガのような強度を必要としないため、耐火物の全部を本発明の高耐用性断熱材材で代替えできるため、構造物全体の質量を大幅に軽減できるほか、その後の使用により部分的に破損した場合にも、破損した部分のみを交換して補修できるため作業効率が良く、極めて経済性にも優れる。

【 0 0 8 3 】

本発明に係るトンネルは、上記高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とするものである。

【 0 0 8 4 】

該トンネルとしては、道路トンネル、鉄道トンネル、地下鉄や地下街の地下道（地下トンネル）などが例示できる。

【 0 0 8 5 】

これらのトンネルでは、火災発生時のトンネルコンクリートの保護目的に耐火

物を使用するものであり、軽量化が重要である。特に、天井部分などに施工した高耐用性断熱材が崩落事故を起こした場合にも、殆ど自動車、電車、人等に危害を与える心配がなく安全でもある。

【 0 0 8 6 】

また、本発明の高耐用性断熱材の用途である炉、煙排出装置、トンネルなどに該高耐用性断熱材を耐火物の 1 部または全部として利用する方法（施工方法）としては、特に制限されるものではなく、既存の耐火物であるレンガと同様に、一定の大きさに製造した高耐用性断熱材のブロック等を適当な取付部材等で固定していけばよいが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 7 】

好ましくは、上記した各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物ないし塗膜に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射により耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする施工方法である。これは、予め高耐用性断熱材を製造した上で、それぞれの用途に使用する場合には、個々の高耐用性断熱材のつなぎ目に隙間ができやすく、十分な断熱効果が得られにくい場合があるが、当該施工方法では、高耐用性断熱材の製造と、各種用途への施工とを同時に行うものであり、効率的であり、かつ強固で切れ目のない溶射皮膜を形成できる。また、予め適用部位に設置したファイバー同士のつなぎ目部分にも、火炎溶射により途切れることなく連続的に溶射皮膜を形成できるため、断熱効果に優れるものである。さらに、画一的なブロック状などのものでは対応できないような現物合わせの必要な用途や部位においても有効かつ効果的である。

【 0 0 8 8 】

【実施例】

実施例 1

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして下記表 1 に示す化学組成を有するファイバーブロック 1（ファイバーの平均繊維径 $4\ \mu\text{m}$ 、ブロックの幅 300mm 、長さ 300mm 、厚み 300mm ；長さ方向は外的な加重がない状態から 30

%圧縮して測定した。ブロックの密度 130 kg/m^3) を用いた。

【0089】

上記ファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置した。このファイバーブロック1の表面に表面硬化材の原料組成物（表1の表面硬化材塗膜とする詳しい成分組成；アルミナ40%、シリカ9%、ジルコニア1%、水50%で合計100%に対してPVAの10%水溶液を2%添加）を使用量 8 kg/m^2 （固形分のみで 4 kg/m^2 ）となるように吹き付けにより塗布した。30分自然乾燥し、溶射機の火炎で1000℃、5分間乾燥させた。

【0090】

表面硬化材の原料組成物の塗布面に、下記表1に示すように最大粒径 $210 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末70質量%と最大粒径 $210 \mu\text{m}$ のシリカ粉末30質量%からなる耐火セラミックス粉末材料に、図2に示すように酸素とLPGとを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより、表面硬化材の原料組成物を火炎溶射により焼成して厚み3mmの表面硬化材の塗膜1を形成すると共に、厚み3mmで、使用量が 5 kg/m^2 の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体1を形成し、高耐用性断熱材（1）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（1）を耐火物の1部として有するTDカバー（1）を作製した。塗膜1および溶射施工体1の厚みはいずれも同様の方法で形成した施工体を樹脂に埋め込み、断面を観察する方法により測定した。得られた表面硬化材の塗膜1および溶射施工体1の化学組成を下記表1に示す。

【0091】

次に、得られた高耐用性断熱材（1）ないしTDカバー（1）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【0092】

実施例2

実施例1において、溶射施工体1の厚み3mmを10mmに変えた以外は実施例1と同様にして高耐用性断熱材（2）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（2）を耐火物の1部として有するTDカバー（2）を作製した。

【 0 0 9 3 】

次に、得られた高耐用性断熱材（２）ないしＴＤカバー（２）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表２に示す。

【 0 0 9 4 】

実施例 3

実施例 1 において、ファイバーブロック 1 に代えてブロック状の無機質断熱ファイバーとして下記表 1 に示す化学組成を有するファイバーブロック 2（ファイバーの平均繊維径 $3\ \mu\text{m}$ 、ブロックの幅 $300\ \text{mm}$ 、長さ $300\ \text{mm}$ 、厚み $300\ \text{mm}$ ；長さ方向は外的な加重がない状態から 30% 圧縮して測定した。ブロックの密度 $130\ \text{kg}/\text{m}^3$ ）を用い、溶射施工体 1 に代えて、最大粒径 $210\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 85 質量％と最大粒径 $210\ \mu\text{m}$ のマグネシア粉末 15 質量％からなる耐火セラミックス粉末材料に、図 2 に示すように酸素と LPG とを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより厚み $3\ \text{mm}$ で、使用量が $5\ \text{kg}/\text{m}^2$ の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体 2 を形成した以外は実施例 1 と同様にして高耐用性断熱材（３）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（３）を耐火物の 1 部として有するＴＤカバー（３）を作製した。

【 0 0 9 5 】

次に、得られた高耐用性断熱材（３）ないしＴＤカバー（３）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

実施例 4

実施例 3 において、溶射施工体 2 の厚み $3\ \text{mm}$ を $10\ \text{mm}$ に変えた以外は実施例 3 と同様にして高耐用性断熱材（４）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（４）を耐火物の 1 部として有するＴＤカバー（４）を作製した。

【 0 0 9 7 】

次に、得られた高耐用性断熱材（４）ないしＴＤカバー（４）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）およ

び全体評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【0098】

比較例 1

実施例 1 と同様のファイバーブロック 1 を T D カバーの一部に設置して、比較用高耐用性断熱材 (1) を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材 (1) を耐火物の 1 部として有する比較用 T D カバー (1) を作製した。

【0099】

次に、得られた比較用高耐用性断熱材 (1) ないし比較用 T D カバー (1) を用いて、接着性 (溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用 (溶射残存または損傷状況) および全体評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【0100】

比較例 2

実施例 1 と同様のファイバーブロック 1 を T D カバーの一部に設置した。このファイバーブロック 1 の表面に実施例 1 と同様の表面硬化材の原料組成物を使用量 16 kg/m^2 (固形分のみで 8 kg/m^2) となるように吹き付けにより塗布、乾燥した後、 1000°C で焼成して厚み 6 mm の表面硬化材の比較用塗膜 1 を形成して比較用高耐用性断熱材 (1) を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材 (2) を耐火物の 1 部として有する比較用 T D カバー (2) を作製した。

【0101】

次に、得られた比較用高耐用性断熱材 (2) ないし比較用 T D カバー (2) を用いて、接着性 (溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用 (溶射残存または損傷状況) および全体評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【0102】

比較例 3

実施例 1 と同様のファイバーブロック 1 を T D カバーの一部に設置した。このファイバーブロック 1 の表面に実施例 1 と同様の耐火セラミックス粉末材料を用い、実施例 1 と同様にして火炎溶射することにより溶射施工体 1 を形成して比較用高耐用性断熱材 (3) を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材 (3) を耐火物の 1 部として有する比較用 T D カバー (3) を作製した。

【 0 1 0 3 】

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（3）ないし比較用TDカバー（3）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【 0 1 0 4 】

比較例 4

実施例1と同様のファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置した。このファイバーブロック1の表面に実施例3と同様の耐火セラミックス粉末材料を用い、実施例3と同様にして火炎溶射することにより溶射施工体2を形成して比較用高耐用性断熱材（4）を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材（4）を耐火物の1部として有する比較用TDカバー（4）を作製した。

【 0 1 0 5 】

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（4）ないし比較用TDカバー（4）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

		ファイバー ブロック 1	ファイバー ブロック 2	表面硬化材 塗膜	溶射施工体 1	溶射施工体 2
化学成分 (質量%)	A l ₂ O ₃	70	35	80	70	85
	S i O ₂	30	50	18	30	—
	M g O	—	—	—	—	15
	Z r O ₂	—	15	2	—	—

【 0 1 0 7 】

【表 2】

		実施例				比較例			
No.		1	2	3	4	1	2	3	4
対象物	ファイバーブロック 1 厚み (mm) ※ 1	300	300	-	-	300	300	300	300
	ファイバーブロック 2 厚み (mm) ※ 2	-	-	300	300	-	-	-	-
	表面硬化材塗膜の厚み (mm) ※ 3	3 mm	3 mm	3 mm	3 mm	-	6 mm	-	-
溶射層	溶射施工体 1 ※ 4	3 mm	10 mm	-	-	-	-	3 mm	-
	溶射施工体 2 ※ 5	-	-	3 mm	10 mm	-	-	-	3 mm
	接着性 (溶射施工体の浮き)	○	○	○	○	-	-	△～×	△～×
	溶損深さ (mm) ※ 6	浸食無	浸食無	浸食無	浸食無	65 mm	50 mm	浸食無	浸食無
実炉試用 (溶射残存または損傷状況) ※ 7		> 3 カ月	> 3 カ月	> 3 カ月	> 3 カ月	溶損大	溶損大	2 日後無	2 日後無
評価		◎	◎	◎	◎	×	×	×	×

※ 1、2、3、4、5；ファイバーブロック、表面硬化材塗膜及び溶射施工体は、それぞれ上記表 1 に示す化学成分組成を有するものである。

※ 6；火炎溶射を用いて溶射施工体またはファイバー、表面硬化材の塗膜上にミルスケールを溶融状態で 10 秒間吹き付けたときの浸食深さを測定した。浸食無はミルスケール溶射体表面への付着はするが溶損状況は起こっていないことを示す。

※ 7；TD カバーの一部に設置し損傷状況、耐用の有無を定期的に確認した。

上記試験方法およびその評価基準

(1) 接着性 (溶射施工体の浮き)

・試験方法；火炎溶射（火炎温度；2400℃）を5～10分間/ m^2 行った後の溶射施工体と、ファイバーまたは表面硬化材の塗膜との間の接着性（溶射施工体の浮きないし剥離）を目視観察および樹脂に埋め込み断面を顕微鏡観察して接着性を評価した。

・評価基準；○…溶射施工体の浮きは認められず、接着性は良好である。

【0109】

△…溶射層の組織がポーラスで接着性が不十分である。

【0110】

×…溶射層とファイバー間で剥離している。

【0111】

(2) 溶損深さ

・試験方法；火炎溶射（火炎温度；2400℃）を用いて溶射施工体またはファイバー、表面硬化材の塗膜上にミルスケールを熔融状態で10秒間/ m^2 で吹き付けたときの浸食深さを測定した。

・評価基準；浸食無しは、ミルスケール溶射体表面への付着はするが溶損は起こっていないことを示す。また、表中の数値は、浸食の深さを目視により、当初の健全面からの距離として測定した結果を示す。溶損の有無は、対象の試験片を埋め込みして得られた断面の形状から認定した。

【0112】

(3) 実炉試用 (溶射残存または損傷状況)

・試験方法；TDカバーの一部に設置して、実機TDで使用した。

【0113】

鋼種は普通鋼、溶鋼温度は1550～1580℃、プラズマ加熱装置によりTDカバー近傍の雰囲気温度は約1800℃、300～450分の鑄造時間で1日に1回から3回の実用に供した。鑄造中に生じるスプラッシュでTDカバーへのスケール付着が生じるため、それによる損傷を観察した。

・評価基準；TDカバーの試験片部位を目視観察し、溶損の大小、溶射部位の欠

落・剥離の有無等を判断した。

【0114】

実施例1から実施例4は3ヶ月を経過した時点で溶射部位の欠落・剥離がなく、軽微な溶損が観察される程度であり、今後の使用に供せると判断した。

【0115】

比較例1、2は1回の使用で溶損が大きく、また、比較例3、4は2日の使用後に観察した結果、溶損部位の欠落・剥離が観察された。

【0116】

(4) 全体評価

実施例1から実施例4は前記の耐スケール性に加え、3ヶ月に及び高温へ使用し、また毎回の昇降温を繰り返し、一部に付着したスラグにも問題なく使用でき、飛散した溶鉄にも問題なく使用できたことから、耐熱性、耐熱衝撃性、耐スラグ性、耐溶鉄性、機械的衝撃性に優れていると評価した。比較例1から比較例4は比較する程度の耐用性がないと確認された。

【0117】

実施例5

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして表1に示す1600℃耐用のファイバーブロック1、アルミナ70%、シリカ30%で結晶層がムライトである成分で、形状；ブロック幅300mm、長さ300mm、厚み300mmを用いた。

【0118】

スプレーにて上記ブロック表面に約0.5mmの厚みで表面硬化材の原料組成物（表1の表面硬化材塗膜となる表面硬化材の原料組成物：詳しい成分組成；アルミナ40%、シリカ9%、ジルコニア1%、水50%で合計100%に対してPVAの10%水溶液を2%添加）を塗布直後、溶射バーナーフレームで乾燥した後、該溶射バーナーフレームで最大粒径210 μ mのアルミナ-シリカ系粉末、あるいは最大粒径210 μ mのアルミナ-マグネシア系粉末からなる耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより約2mm厚さの溶射皮膜を形成して高耐用性断熱材（5）を作製した。得られた高耐用性断熱材（5）につき、実態顕微鏡を用いて断面の組織観察を行った。得られた断面の組織観察拡大図面（写

真の複写)を図3(a)に示す。

【0119】

図3(a)の観察結果は、先の図1(d)に示す模式図を裏付けるものであった。すなわち、①溶射層が比較的緻密な施工体である。②溶射層の最表面が滑らかである。③溶射層とファイバー層間の表面硬化材層がファイバー層に浸潤している。④溶射層とファイバー層間の剥離が観察されない。

【0120】

比較例5

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして表1に示す1600℃耐用のファイバーブロック1、アルミナ70%、シリカ30%で結晶層がムライトである成分で、形状；ブロック幅300mm、長さ300mm、厚み300mmを用いた。

【0121】

上記ブロック表面に溶射バーナーフレームで最大粒径210 μ mのアルミナ-シリカ系粉末、あるいは最大粒径210 μ mのアルミナ-マグネシア系粉末からなる耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより約2mm厚さの溶射皮膜を形成して比較用高耐用性断熱材(5)を作製した。得られた比較用高耐用性断熱材(5)につき、実態顕微鏡を用いて断面の組織観察を行った。得られた断面の組織観察拡大図面(写真の複写)を図3(b)に示す。

【0122】

図3(b)の観察結果は、先の図1(b)に示す模式図を裏付けるものであった。すなわち、①溶射層が比較的ポーラスな施工体である。②溶射層の最表面の凹凸が目立つ。③溶射層とファイバー層間で剥離している。

【0123】

【発明の効果】

本発明の高耐用性断熱材は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有するようにすることにより、該表面硬化材塗膜がファイバーと溶射皮膜とのボンド(バインダー)的な役割を果たし、それぞれに対し高接着性を有するため、強固な溶射皮膜にできる。したがって、この溶射皮膜は、ミルスケール、アルカリなどのアタックを防止するなど耐食性

に優れると共に高速の熱風や粉塵によるファイバー組成の破壊防止に大きな効果がある。

【0124】

また、本発明の高耐用性断熱材の製造方法は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックスを火炎溶射することにより耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することにより、無機質断熱ファイバーの表面に耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火セラミックスの溶射皮膜を形成させることができ、耐用性に優れた高耐用性断熱材を製造することができる。

【0125】

さらに、本発明の高耐用性断熱材の用途である、炉、煙排出装置、トンネルでは、高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することにより、既存のレンガなどの耐火物に比して軽量化、薄型化が図れるため取り扱い作業性が良好で、さらに耐用性に優れるため、その寿命を大幅に向上させることができる。

【0126】

さらにまた、本発明の各種用途への高耐用性断熱材の施工方法では、各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化剤を塗布した後、前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミックスの皮膜を形成することにより、効率的であり、かつ強固で切れ目のない溶射皮膜を形成できる。また、現物合わせの必要な用途や部位においても有効かつ効果的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る高耐用性断熱材およびその製造プロセスを示す概略断面図である。図1(a)は、無機質断熱ファイバーの表面部の概略断面図であり、図1(b)は、無機質断熱ファイバーの表面部に直接耐火セラミックスの溶射皮膜層を形成した場合の比較図面であり、図1(c)は、ファイバー表面層に表面硬化材塗膜を形成した際の概略断面図であり、図1(d)は、表面硬化材塗膜上に溶射皮膜を形成した際の完成図の概略断面図である。

【図2】 本発明に係る高耐用性断熱材の製造方法における、火炎溶射の様

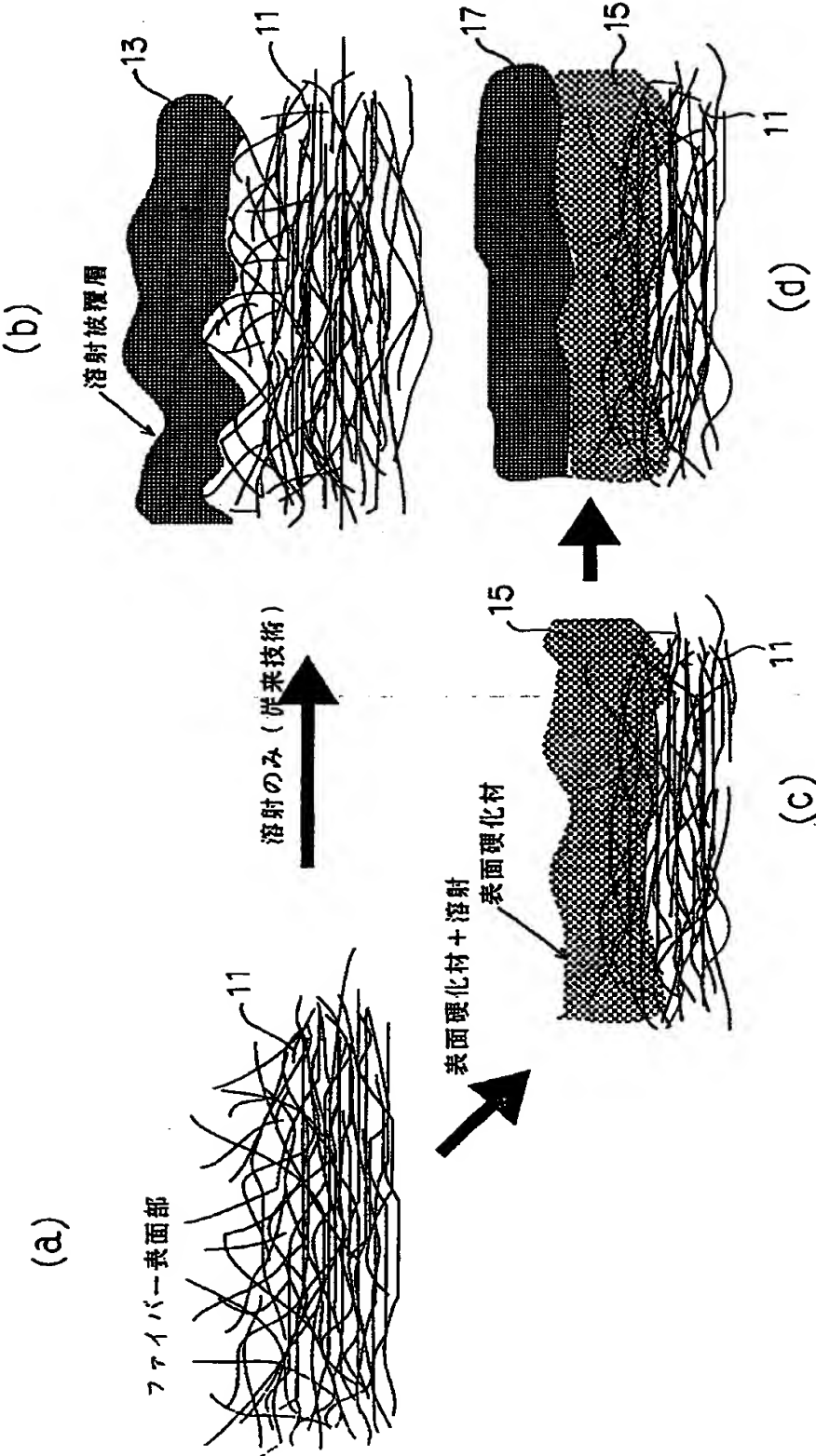
子を表す概略図である。

【図 3】 図 3（a）は、実施例 5 で作製した高耐用性断熱材（5）の断面の組織観察拡大図面（写真の複写）であり、図 3（b）は、比較例 5 で作製した比較用高耐用性断熱材（5）の断面の組織観察拡大図面（写真の複写）である。

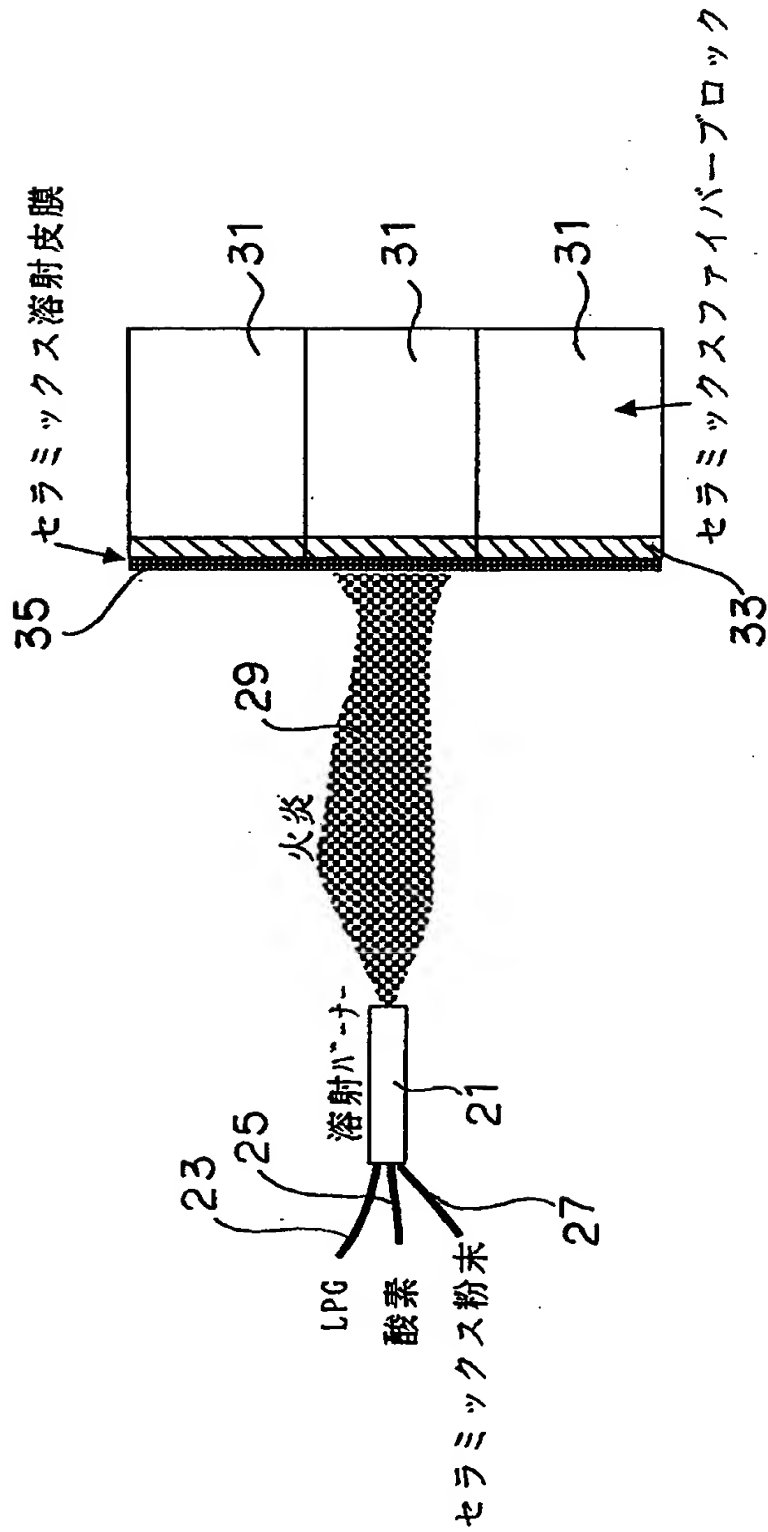
【符号の説明】

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 11…無機質断熱ファイバーの表面層、 | 13…耐火セラミックスの溶射皮膜層、 |
| 15…表面硬化材の塗膜、 | 17…溶射皮膜層、 |
| 21…溶射バーナー、 | 23、25、27…配管、 |
| 29…火炎、 | 31…無機質断熱ファイバー、 |
| 33…表面硬化材の原料組成物・塗膜、 | 35…耐火セラミックスの溶射皮膜。 |

【書類名】 図面
【図 1】

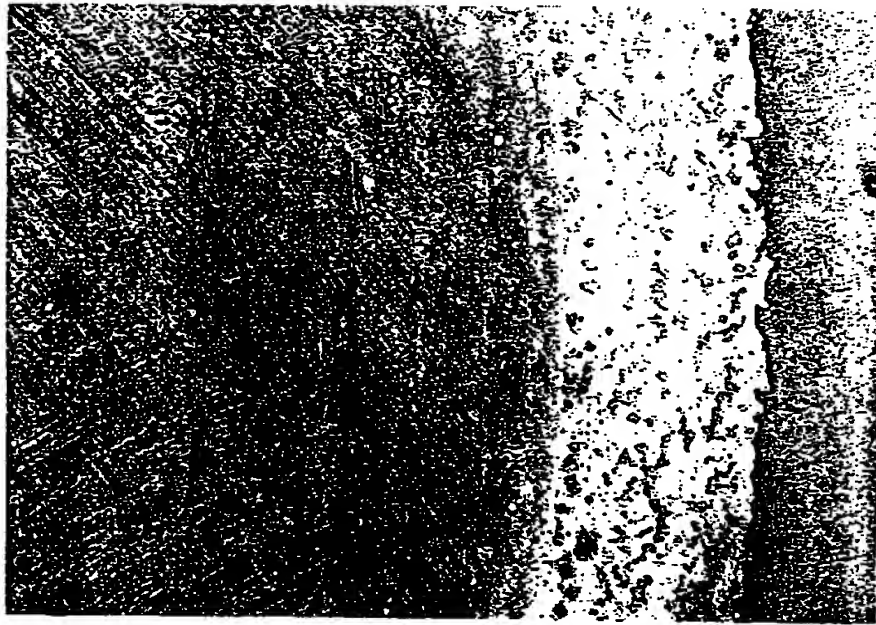


【図 2】



セラミックスファイバーブロックへの火炎溶射

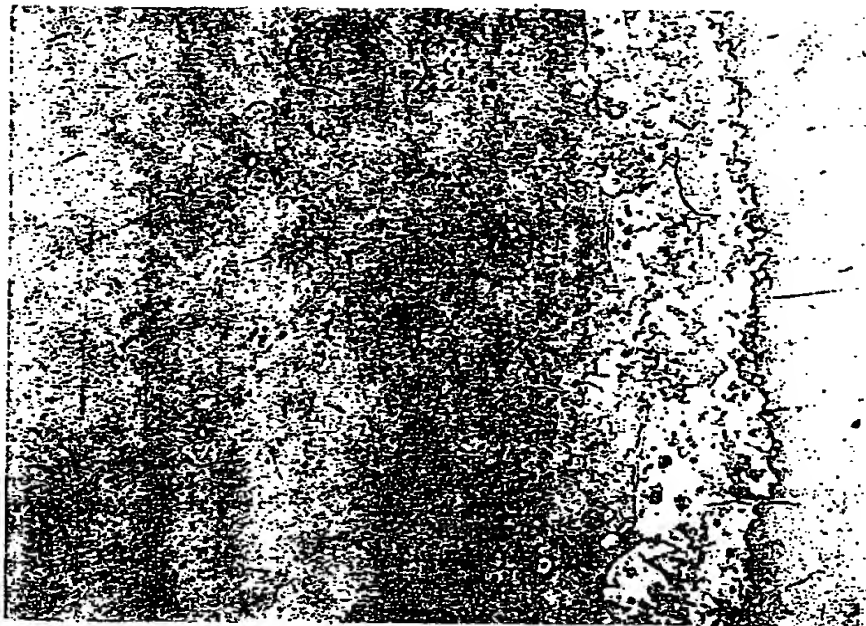
【図 3】



セミクライン層

表面硬化材層 溶射層

(a)



セミクライン層

溶射層

(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材を提供する。

【解決手段】 無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏 名 新日本製鐵株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)